

УДК 543.422.8

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ СЕРИИ «СПЕКТРОСКАН МАКС». АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

И.П.Жижин, Б.Д.Калинин, А.В.Литинский, А.В.Руднев, Л.А.Сафонов

НПО «Спектрон»

190031 Санкт-Петербург, Гороховая, 49

to@spectron.ru, kalininu@online.ru

Поступила в редакцию 30 августа 2002 г.

Рассмотрены портативные рентгеновские спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН МАКС», нашедшие широкое применение в аналитической практике. Приведены экспериментальные значения пределов обнаружения определяемых элементов в водных растворах. Проведены измерения аналитических параметров спектрометра (скорости счета на чистых элементах, контрастности и основная аппаратурная погрешность); по этим данным рассчитаны инструментальные погрешности измерений на примерах определения элементов в сталях и сплавах. Теоретически рассчитанные инструментальные погрешности измерения содержаний хорошо согласуются с экспериментальными метрологическими параметрами анализа.

Жижин Игорь Павлович - генеральный директор НПО «Спектрон».

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение.

Опубликовано 10 печатных работ.

Калинин Борис Дмитриевич - кандидат химических наук, заведующий лабораторией НПО «Спектрон».

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано 112 печатных работ.

Литинский Александр Владимирович - технический директор НПО «Спектрон».

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение.

Опубликовано 15 печатных работ.

Руднев Александр Владимирович - кандидат физико-математических наук, технический директор НПО «Спектрон».

Область научных интересов: рентгеновская спектроскопия, электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновское аналитическое приборостроение.

Опубликовано 39 печатных работ.

Сафонов Лев Александрович - заведующий лабораторией НПО «Спектрон».

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение.

Опубликовано 17 печатных работ.

Введение

Светосильная рентгенооптическая схема ("сжатая геометрия") впервые была предложена и реализована К.В. Анисовичем и Н.И. Комяком [1]. Эта схема позволяет достичь высоких аналитических характеристик при использовании мало-мощных рентгеновских трубок и разработать малогабаритную и удобную в эксплуатации аппаратуру. Рентгенооптическая схема спектрометра со "сжатой геометрией" приведена на рис. 1. На основе этой схемы НПП «Буревестник» выпус-

кало портативные рентгеновские спектрометры СПАРК-1, СПАРК-1М, СПАРК-1(2М) с фокусировкой по Иоганссону и с радиусом фокальной окружности 150 мм. В дальнейшем К.В. Анисовичем в НПО «Спектрон» был разработан спектрометр «СПЕКТРОСКАН» с радиусом фокальной окружности 100 мм, что позволило в несколько раз сократить вес спектрометра и наладить его массовое производство. В настоящее время НПО «Спектрон» выпускает серию спектрометров «СПЕКТРОСКАН МАКС».

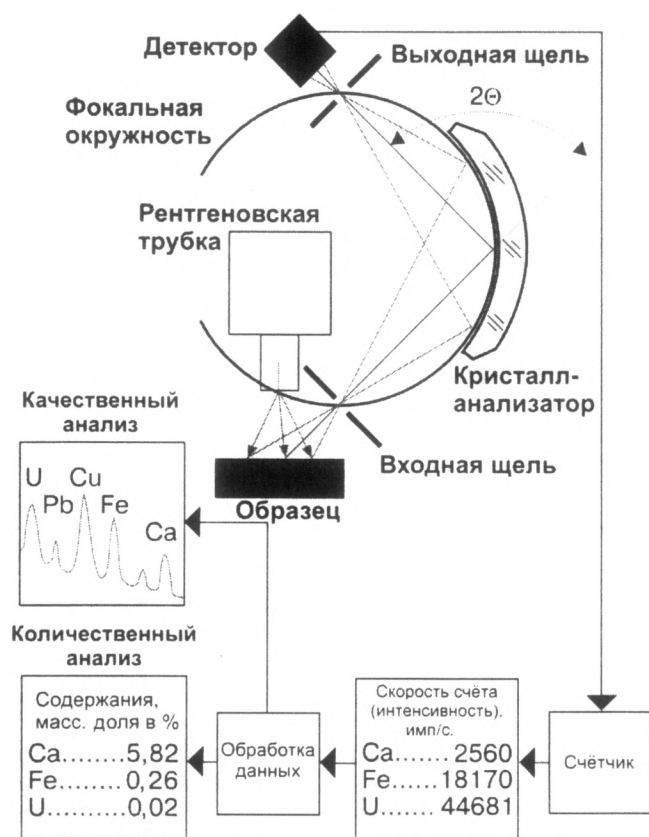


Рис.1. Рентгенооптическая схема спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС»

**Рентгеновские спектрометры серии
«СПЕКТРОСКАН МАКС»**

Спектрометр «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV», наиболее мощная по своим аналитическим возможностям модель серии, предназначен для определения элементного состава в диапазоне от ^{11}Na до ^{94}Ru , оснащен вакуумированным сканирующим кристалл-дифракционным каналом с пятью сменными кристаллами-анализаторами; образец расположен на воздухе. Применяются рентгеновские трубки БХВ-17 с Pd или Cr-анодами при напряжении 40 кВ; используемая мощность рентгеновской трубки 160 Вт (ступенчатая установка тока и напряжения через ПЭВМ); масса спектрометра 118 кг (вместе с отдельно расположенными вакуумным насосом, высоковольтным источником питания рентгеновской трубки и системой замкнутого контура охлаждения рентгеновской трубки). Рекомендуемые области применения кристаллов-анализаторов для регистрации рентгеновской флуоресценции приведены в табл. 1. Энергетическое разрешение спектрометра в средней области длин волн 40-60 эВ (FeK_α) и 9 эВ в длинноволновой области спектра (SiK_α). В этом типе спектрометра имеется пробозагрузочное устройство на 16 образцов (14 образцов диаметром 20 мм и 2 образца с вращением диаметром 40 мм).

Таблица 1

Кристаллы-анализаторы спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»,
рекомендуемые для регистрации рентгеновской флуоресценции

Атомный номер	Элемент	Кристаллы 2d, ангстрем				
		C(002)	LiF(200)	PET(002)	KAP(001)	ML
		6,7	4,03	8,73	26,63	40
11-12	Na-Mg					K _{cc}
13	Al				K _{cc}	
14-15	Si-P			K _{cc}		
16-20	S- Ca	K _{cc}				
21-38	Sc-Sr		K _{cc} , K _β			
39-43	Y-Tc		K _{cc} (2)*			
44-51	Ru-Sb	L _{cc}				
52-94	Te-Pu		L _{cc} , L _β			

* - измеряется во втором порядке дифракции.

Внешний вид спектрометра приведен на рис.2. Спектрометр «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» предназначен для определения элементного состава в диапазоне от ^{20}Ca до ^{94}Pu , оснащен сканирующим кристалл-дифракционным каналом на воздухе. Применяются рентгеновские трубки прострельного типа БХ-7 с Ag- или Mo-анодами при напряжении 40 кВ; используемая мощность

рентгеновской трубки 4 Вт; масса спектрометра 18 кг.

Спектрометр «СПЕКТРОСКАН МАКС-GFE» дополнительно к кристалл-дифракционному каналу имеет до двух фиксированных энергодисперсионных каналов для определения содержаний элементов в диапазоне от ^{12}Mg до ^{19}K ; масса спектрометра 20 кг.

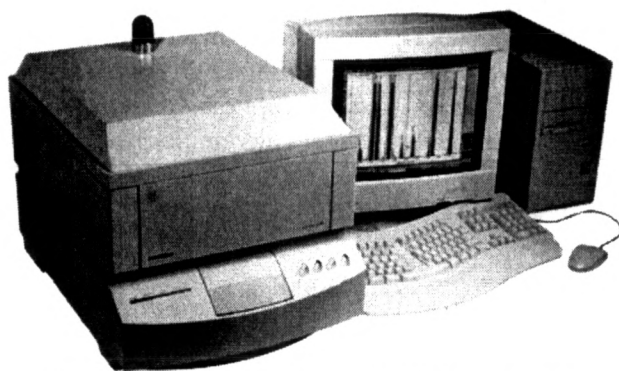


Рис.2. Внешний вид рентгеновского спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»

Спектрометр «СПЕКТРОСКАН МАКС-FE» оснащен тремя фиксированными энергодисперсионными каналами. Применяются рентгеновские трубки прострельного типа БХ-7 с Ag- или Mo-анодами при напряжении 5 кВ; используемая мощность трубки 0,75 Вт; масса спектрометра 12 кг. Наиболее распространенное применение этого спектрометра – определение содержания S и Cl в углеводородах (нефтепродукты и т.п.).

Спектрометр «СПЕКТРОСКАН МАКС-FC» с проточной кюветой имеет до шести фиксированных кристалл-дифракционных каналов; масса спектрометра 18 кг.

Главной отличительной особенностью спектрометров «СПЕКТРОСКАН МАКС» является то, что, благодаря применению светосильной кристалл-дифракционной рентгенооптической схемы, спектрометр, сохраняя размеры настольного устройства, не уступает по способности разделения линий и контрастности (отношение сигнал/фон) мощным кристалл-дифракционным спектрометрам общепромышленного назначения и превосходит по этим параметрам аналогичные настольные энергодисперсионные спектрометры [2].

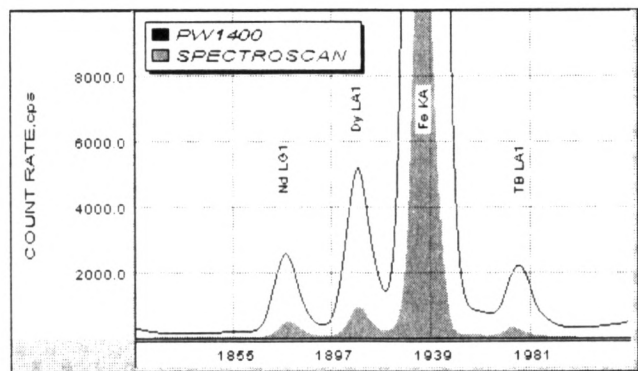


Рис.3. Сопоставление рентгеновского спектра магнитного сплава, полученного на кристалл-дифракционном спектрометре общепромышленного назначения, со спектром этого сплава, измеренным на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G»

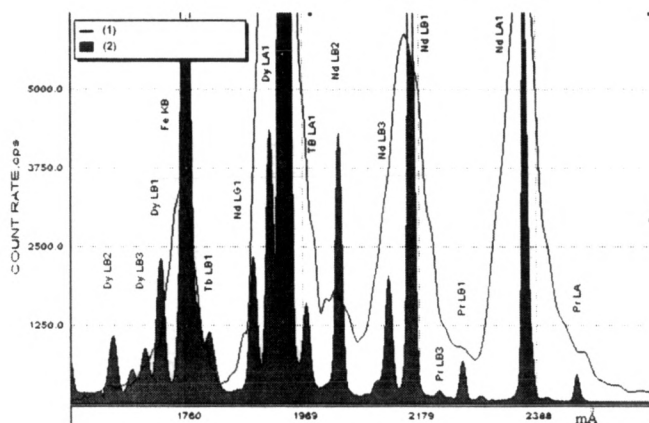


Рис.4. Сопоставление рентгеновского спектра магнитного сплава, полученного на энергодисперсионном спектрометре (1), со спектром этого сплава, измеренным на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» (2)

Для иллюстрации этого на рис.3 и 4 сопоставлены рентгеновские спектры магнитного сплава, полученные на кристалл-дифракционном спектрометре общепромышленного назначения и на энергодисперсионном спектрометре со спектром этого сплава, измеренным на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G».

Аналитические и метрологические характеристики

Пределы обнаружения элементов на спектрометрах «СПЕКТРОСКАН МАКС» в водных растворах

Для определения пределов обнаружения приготавливались однопроцентные водные растворы элементов или однопроцентные искусственные смеси этих элементов с борной кислотой (H_3BO_3). Измерялись скорости счета аналитических линий при номинальном режиме спектрометра: скорость счета фона для этих аналитических линий измерялась на борной кислоте. Расчет предела обнаружения C_0 проводился по формуле

$$C_0 = \frac{3C\sqrt{I_\phi}}{I\sqrt{t}},$$

где I – скорость счета на образце с содержанием элемента C за вычетом фона I_ϕ ; t – экспозиция. Результаты этих расчетов для экспозиции 100 с приведены в табл.2.

Исследование аналитических и метрологических характеристик рентгеновских спектрометров при анализе сталей и сплавов

Применимость рентгеновского спектрометра для решения аналитической задачи определяется его аналитическими параметрами и способом учета матричных эффектов, который поддер-

живается программным обеспечением спектрометра.

Таблица 2

Пределы обнаружения элементов C_0 (мг/л) за 100 с в водных растворах для различных моделей спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС»

Атомный номер	Элемент	Модель			
		G	GF	GV	FE
11	Na			5000	10000
12	Mg		5000	250	2000
13	Al		150	150	150
14	Si		100	10	100
15	P		50	3	100
16	S		30	3	50
17	Cl		150	3	150
19	K		**	5	*
20	Ca	100	100	1	100
21	Sc	50	50	0.3	
22	Ti	20	20	0,3	20
23	V	8	8	0,3	
24	Cr	6	6	0,3	
25	Mn	4	4	0,3	
26-28	Fe-Ni	1-2	1-2	0,3	
29	Cu	2	2	2	
30-38	Zn-Sr	1-2	1-2	0,3-0,8	
39-45	Y-Rh	50-60	50-60	15	
46	Pd	70	70	50	
47-49	Ag-In	70-80	70-80	3-2	
50-51	Sn	80	80	2	200
52-56	Te-Ba	300-100	300-100	2-1	
57-60	La-Nd	60-10	60-10	1	
61-94	Pm-Pu	5-3	5-3	1-1,5	

* - С БХ2(Ag) – 1000 ppm, с БХ2(Mo) – 50 ppm

** - С трубкой БХ7(Mo) – 1000 ppm.

Хотя для анализа сталей и сплавов разработаны эффективные приемы корректировки матричных эффектов (эмпирические, динамические, теоретические уравнения связи, способ фундаментальных параметров и др.), обеспечивающие правильность анализа, применимость спектрометра для решения конкретной аналитической задачи обычно определяется после проведения большого объема экспериментальных работ по оценке сходимости анализа и предела обнаружения. Решение этого вопроса может быть упрощено, если оценку этих параметров проводить расчетным способом.

Основные аналитические параметры рентгеновского спектрометра - интегральные чувстви-

тельности (скорости счета на чистом элементе) J_0 и контрастности (отношения интегральных чувствительностей к фону) K_0 однозначно связаны с метрологическими характеристиками анализа: дифференциальной чувствительностью $\partial J / \partial C$, ожидаемой инструментальной погрешностью анализа s_c и пределом обнаружения C_0 [3]:

$$\frac{\partial J}{\partial C} = \frac{J_0 P}{[P + C(1-P)]^2}.$$

$$s_c = \frac{[P + C(1-P)]^2}{P} \cdot \left[\frac{C}{P + C(1-P)} + \frac{1}{K_0} \right] \times \sqrt{\frac{1}{J_0 T \left[\frac{C}{P + C(1-P)} + \frac{1}{K} \right] + A_0^2}}.$$

$$C_0 = \frac{3P}{\sqrt{J_0 K_0 T}}.$$

где J – интенсивность его аналитической линии в образце с концентрацией элемента C ; $A_0 = 0,25\%$ – основная аппаратная погрешность рентгеновских спектрометров; T – экспозиция $P = \frac{\mu_1^H + k\mu_i^H}{\mu_1^H + k\mu_i^H}$ – абсорбционный фактор (отношение абсорбционных свойств наполнителя и определяемого элемента с учетом дополнительного возбуждения); μ^H и μ^i – коэффициенты ослабления в наполнителе и в определяемом элементе для первичного (1) и для флуоресцентного (i) излучений, $k = \sin\varphi / \sin\phi$; где φ и ϕ – углы падения первичного и отбора флуоресцентного излучения (характеристика геометрии спектрометра).

На практике для расчета P используют формулу

$$P = C(J_0 - J) / J(1 - C),$$

где J_0 и J рассчитывают по программе теоретических интенсивностей.

Для расчетов по этим выражениям необходимо найти соответствующие значения скоростей счета и контрастностей для используемых аналитических линий на чистых элементах.

Проводились измерения скоростей счета аналитических линий элементов в стандартных образцах (или в химических реактивах) на коротковолновом и на вакуумном рентгеновском спектрометрах. Измерения проводились при напряжении на рентгеновской трубке 40 кВ. Сила тока рентгеновской трубки для каждого элемента выбиралась, чтобы не было переполнения счетных каналов. Измеренные скорости счета пересчитывались на номинальный режим рентгеновской трубки и, с

использованием теоретических соотношений, рассчитывались скорости счета для чистых элементов. Для вакуумного спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» при режимах рентгеновской трубки БХВ-17(Pd) 40 кВ, 4 мА полученные скорости счета для группы элементов от Ti до As {кристалл-анализатор LiF(200)} представлены на рис.5.



Рис.5. Скорости счета, полученные на вакуумном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» при режимах рентгеновской трубки БХВ-17(Pd) 40 кВ, 4 мА для группы элементов от Ti до As {кристалл-анализатор LiF(200)}

Такие же расчеты были сделаны и для других элементов, определяемых в сталях и сплавах (эти результаты – скорости счета и контрастности представлены в табл.3), и для коротковолновых спектрометров «СПЕКТРОСКАН МАКС-G». Скорость счета фона, необходимую для расчета контрастности, измеряли на чистых образцах Al, Cu и Fe (соответственно алюминиевые, медные сплавы и стали).

Таблица 3

Скорости счета (I_0) и контрастности (K_{Fe} , K_{Al} , K_{Cu}) спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» при режимах рентгеновской трубки БХВ-17(Pd) 40 кВ, 4 мА для сталей, алюминиевых и медных сплавов

№ п/п	El	I_0	K_{Fe}	K_{Al}	K_{Cu}
1	2	3	4	5	6
1	Mg	16000	100,0	150,0	120,0
2	Al	30000	940,0	940,0	800,0
3	Si	77700	11100,0	3100,0	4900,0
4	P	112000	12500,0	8000,0	8000,0
5	S	170000	7000,0	8500,0	5900,0
6	Ti	695000	5800,0	15800,0	2400,0
7	V	2000000	12500,0	28000,0	11000,0
8	Cr	3650000	4500,0	10000,0	13000,0
9	Mn	6000000	4400,0	25000,0	12000,0
10	Fe	8500000	1158,0	1158,0	3800,0
11	Co	8300000	5700,0	5500,0	3100,0
12	Ni	7500000	11200,0	7000,0	1800,0
13	Cu	6000000	6850,0	3100,0	6850,0

Окончание табл.3

1	2	3	4	5	6
14	Zn	5000000	5200,0	1800,0	1800,0
15	As	2820000	1100,0	530,0	1100,0
16	Zr	440000	2600,0	1600,0	3200,0
17	Nb	560000	3100,0	2200,0	3800,0
18	Mo	870000	4500,0	3500,0	4200,0
19	Sn	250000	1900,0	2500,0	2400,0
20	Sb	220000	1100,0	2600,0	1100,0
21	W	430000	500,0	180,0	145,0
22	Pb	900000	335,0	170,0	335,0
23	Bi	650000	200,0	120,0	230,0

На основе полученных экспериментальных скоростей счета и контрастностей по приведенным выше формулам были рассчитаны статистические погрешности измерений состава s_{st} для характерных содержаний элементов в сталях и сплавах \bar{C} и предел обнаружения C_0 за 100 с. В табл.4 приведены рассчитанные характеристики анализа для углеродистых и высоколегированных сталей. В табл.5 приведены рассчитанные характеристики анализа для алюминиевых и медных сплавов. При расчетах учитывалось, что предельные скорости счета не должны превышать 100 000 имп/с (регистрируются детектором без заметных искажений); значения J_0 ограничивались величиной 100 000 имп/с, если для элементов с максимальным содержанием в сталях или сплавах эта величина была превышена. В эксперименте это соответствовало снижению силы тока рентгеновской трубки при сохранении напряжения 40 кВ.

Результаты сопоставления экспериментальных и рассчитанных значений сходимости измерения состава углеродистых сталей для спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» приведены в табл.6. Как видно из таблицы, получены удовлетворительные соответствия между экспериментальными и рассчитанными сходимостями измерения состава сталей. Полученные сходимости измерения состава на портативных спектрометрах с большим запасом укладываются в предъявляемые требования к рентгеноспектральному анализу сталей [4].

Заключение

Аналитические параметры спектрометров серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» позволяют определять элементный состав широкого круга материалов. За 12 лет НПО «Спектрон» выпустило более 700 спектрометров, которые нашли применение в различных отраслях промышленности.

Таблица 4

Статистические погрешности измерений состава s_{st} для характерных содержаний элементов в углеродистых и высоколегированных сталях \bar{C} и предел обнаружения C_0 на вакуумном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»

Элемент	Углеродистые стали			Высоколегированные стали		
	\bar{C} , %	σ_{st} , %	C_0 , %	\bar{C} , %	σ_{st} , %	C_0 , %
C	1					
Al	0,1	0,0092	0,025	0,2	0,01	0,025
Si	0,5	0,0046	0,003	0,5	0,0046	0,003
P	0,02	0,00086	0,0018	0,02	0,00086	0,0018
S	0,02	0,00063	0,0014	0,02	0,00063	0,0014
Ti	0,1	0,00046	0,00038	0,5	0,0015	0,00041
V	0,5	0,0013	0,00014	0,5	0,0014	0,00017
Cr	1	0,0026	0,0002	18	0,049	
Mn	0,5	0,0014	0,00027	0,5	0,0014	0,00029
Fe	94,555	0,14		67,055	0,11	
Co	0,001	6,48E-05	0,00019	0,001	8,91E-05	0,00026
Ni	1	0,0026	0,00038	11	0,026	
Cu	0,1	0,00083	0,0017	0,4	0,0015	0,0016
As	0,001	0,00063	0,0019	0,001	0,00062	0,0019
Zr	0,001	0,00035	0,001	0,001	0,00035	0,001
Nb	0,1	0,00059	0,00077	0,1	0,00059	0,00076
Mo	0,5	0,0015	0,00047	0,5	0,0015	0,00046
Sn	0,001	0,00027	0,00079	0,001	0,00027	0,00079
Sb	0,001	0,00036	0,00107	0,001	0,00036	0,0011
W	0,5	0,0024	0,0034	0,5	0,0024	0,0033

Таблица 5

Статистические погрешности измерений состава s_{st} для характерных содержаний элементов в алюминиевых и медных сплавах \bar{C} и предел обнаружения C_0 на вакуумном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»

Элемент	Алюминиевые сплавы			Медные сплавы		
	\bar{C} , %	σ_{st} , %	C_0 , %	\bar{C} , %	σ_{st} , %	C_0 , %
Mg	1	0,014	0,028			
Al	91,8	0,066		1	0,019	0,037
Si	1	0,0080	0,0077	1	0,0079	0,0062
P	0,1	0,002	0,0031	0,1	0,002	0,0030
S	0,1	0,0013	0,0018	0,1	0,0014	0,0021
Ti	0,1	0,00051	0,00035			
V	0,1	0,00035	0,00014			
Cr	0,1	0,00032	0,00016	0,1	0,00031	0,00013
Mn	1	0,0027	0,00018	1	0,0026	0,00019
Fe	1	0,0027	0,00064	1	0,0026	0,0003
Co	0,1	0,0003	0,00013	0,1	0,00031	0,00019
Ni	1	0,0026	0,00016	1	0,0028	0,00059
Cu	1	0,0029	0,0009	60	0,14	
Zn	1	0,0027	0,00049	32,3	0,081	
As	0,1	0,00049	0,00072	0,1	0,001	0,0024
Zr	0,1	0,00038	0,00028			
Sn	0,1	0,00034	0,00014	1	0,0031	0,00095
Sb	0,1	0,00035	0,00014	0,1	0,00084	0,0014
Pb	0,1	0,00059	0,001	1	0,0037	0,0036
Bi	0,1	0,00071	0,0014	0,1	0,0019	0,0049

Таблица 6

Сопоставление оценок сходимости результатов анализа углеродистых сталей при экспозиции 40 с на спектрометрах «СПЕКТРОСКАН МАКС-Г», с экспериментальными значениями и с требованиями к сходимости измерений ($d_{\text{сх}}$, %, по ГОСТ 28033-89)

Определяемый элемент	Массовая доля, %		$\sigma^T_{\text{сх}}$, %	$\sigma^3_{\text{сх}}$, %	$d_{\text{сх}}$, %
	От	До			
V	0,05	0,10	0,003	0,002	0,017
	0,1	0,20	0,004	0,003	0,025
Cr	0,05	0,10	0,004	0,003	0,025
	1,0	2,0	0,008	0,006	0,04
Mn	0,20	0,50	0,004	0,003	0,025
	1,0	2,0	0,009	0,008	0,05
Ni	0,20	0,50	0,004	0,003	0,03
	2,0	5,0	0,02	0,016	0,07
Cu	0,05	0,10	0,003	0,003	0,013
	0,20	0,50	0,006	0,004	0,03
W	0,05	0,10	0,006	0,005	0,011
	0,20	0,50	0,007	0,006	0,03

Наиболее частое применение спектрометров: в металлургии, металлообработке и торговле металлами; горнодобывающая и горно-перерабатывающая промышленность; химическая и нефтяная промышленность, промышленность строительных материалов; экология, санитарный кон-

троль, трибодиагностика, судмедэкспертиза; сельское хозяйство и ветеринария; учебный процесс в вузах. Спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» зарегистрированы в Государственном реестре средств измерения № 22525-02.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 614367 СССР. Флуоресцентный рентгеновский спектрометр / К.В.Анисович, Н.И.Комяк // Заявлено 26.09.75; Опубл. 05.08.78, Бюл. № 25.
2. Крекнин Ю.С. Рентгеноспектральный анализ смазочных масел в эксплуатации // Газотурбинные технологии. 2001. № 3(12). С. 18-23.
3. Калинин Б.Д. Инструментальная погрешность рентгеноспектрального анализа продуктов черной металлургии / Б.Д.Калинин, Р.И.Плотников, Е.Г.Токтарева // Заводская лаборатория. 1982. Т.48, №12. С.26-28.
4. ГОСТ 28033-89. СТАЛЬ. Метод рентгенофлуоресцентного анализа. М.: Изд-во стандартов, 1989. 10 с.

* * * * *

X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETERS "SPECTROSCAN МАКС". ANALYTICAL PARAMETERS I.P.Zhizhin, B.D.Kalinin, A.V.Litinski, A.V.Rudnev, L.A.Safonov

Widely used in analytical practice desktop X-ray fluorescence "SPECTROSCAN МАКС" spectrometers are considered. Experimental values of determination limits in aqueous solutions are presented. Analytical parameters of the spectrometer (count rates for pure elements, contrast and main apparatus errors) are measured. Instrumental errors of measurements are calculated for element determination in steel and alloys. Theoretical instrumental errors are in good agreement with experimental metrological parameters of analysis.